

AN: PAT 1989-025094
TI: Titanium enriched surfaces on nickel based super-alloys
prepd. by heat treating in nitrogen-contg. atmos.
PN: **DE3816310-A**
PD: 12.01.1989
AB: A component made of a Ni-based superalloy contg. at least 2.
0wt.% Ti is heat treated to produce a Ti enriched surface contg.
at least 25wt.% Ti to a depth of at least 2 microns in an
enriched depth of at least 4 microns by heating at 1100-1200
deg.C for at least 1 hr. in a N-contg. atmosphere under a
pressure of 0.1-10 power 5 Pa.; As a wear resistant layer in a
hollow gas turbine blade fitted with cooling channels. As a
base layer on which is coated a Ni alloy contg. Cr, Al, Si, V,
Ta and Co which acts as high temp. corrosion and oxidn.
resistant layer. It can act as a barrier to prevent migration
of Al into the substrate. Layer has good erosion and wear
resistance, is firmly bonded to the substrate and can be
thermally and mechanically stressed.
PA: (BROV) BBC BROWN BOVERI & CIE AG;
IN: VERPOORT C;
FA: **DE3816310-A** 12.01.1989;
CO: DE;
IC: C22F-001/10; C23C-008/24; F01D-005/28;
MC: M26-B08; M26-B08T; M29-C01;
DC: M14; Q51;
PR: CH0002425 26.06.1987;
FP: 12.01.1989
UP: 23.01.1989

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 38 16310 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 16 310.1
㉑ Anmeldetag: 13. 5. 88
㉒ Offenlegungstag: 12. 1. 89

⑤① Int. Cl. 4:
C22F 1/10
C 22 F 1/18
C 23 C 8/24
F 01 D 5/28

Behördeneigentum

DE 38 16310 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
26.06.87 CH 2425/87

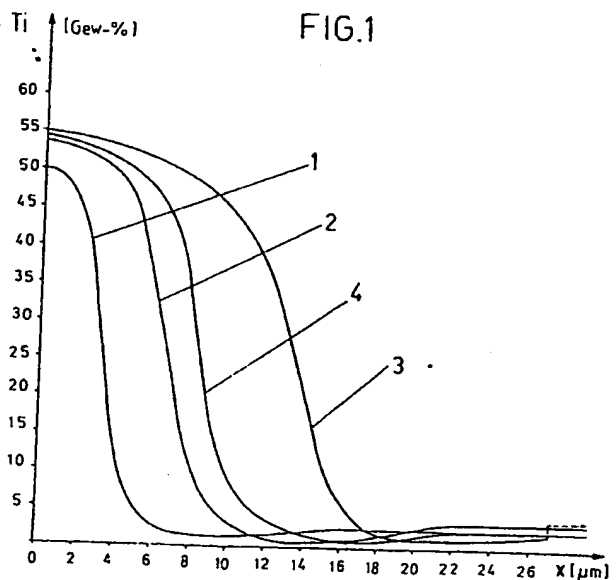
⑦① Anmelder:
BBC Brown Boveri AG, Baden, Aargau, CH

⑦④ Vertreter:
Rupprecht, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 6242 Kronberg

⑦② Erfinder:
Verpoort, Clemens, Dr., Fislisbach, CH

- ⑤④ Verfahren zur Anreicherung von Titan in der unmittelbaren Oberflächenzone eines Bauteils aus einer mindestens 2,0 Gew.-% Titan enthaltenden Nickelbasis-Superlegierung und Verwendung der nach dem Verfahren angereicherten Oberfläche

Verfahren zur Anreicherung von Titan in der Oberflächenzone eines aus einer Nickelbasis-Superlegierung mit mindestens 2,0 Gew.-% Ti bestehenden Bauteils auf einen durchschnittlichen Gehalt von mindestens 25 Gew.-% bis zu einer Tiefe von mindestens 2 μm bei einer gesamten Tiefe der angereicherten Oberflächenzone von mindestens 4 μm durch eine mindestens 1 h dauernde Wärmebehandlung bei 1100 bis 1200°C in einer stickstoffhaltigen Atmosphäre unter einem Druck von 0,1 bis 10⁵ Pa. Verwendung der Oberflächenzone als verschleißfeste, TiN-haltige Schicht oder als Grundlage für das Aufbringen einer zusätzlichen Antikorrosions- und Antioxydationsschicht aus einer Ni/Cr/Al/Si/Y/Ta/Co-Legierung. Im letzteren Fall dient die an Titan angereicherte Zone als Sperrschicht für das Al gegen Abwandern nach dem Innern und als Al-Reservoir im späteren Betrieb.



DE 38 16310 A1

1. Verfahren zur Anreicherung von Titan in der unmittelbaren Oberflächenzone (6) eines Bauteils aus einer mindestens 2,0 Gew.-% Titan enthaltenden Nickelbasis-Superlegierung auf einen durchschnittlichen Gehalt von mindestens 25 Gew.-% bis zu einer Tiefe von mindestens 2 µm bei einer gesamten Tiefe (a) der angereicherten Oberflächenzone (6) von mindestens 4 µm, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauteil einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich zwischen 1100 und 1200°C während mindestens 1 h in einer Stickstoff enthaltenden Atmosphäre unter einem Druck von 0,1 bis 10⁵ Pa unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stickstoff enthaltende Atmosphäre aus technisch reinem Stickstoff besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stickstoff enthaltende Atmosphäre aus Luft besteht und einen Druck von 0,1 bis 10 Pa aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenzone (6) des Bauteils vor der Wärmebehandlung durch mechanische Bearbeitung oder chemische Behandlung von Oxydschichten und/oder gestörten Gefügezonen befreit wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauteil aus einer oxyddispersionsgehärteten Nickelbasis-Superlegierung mit 15–20 Gew.-% Cr, 4,5–6 Gew.-% Al, 2 Gew.-% Mo, 3,5–4 Gew.-% W, 2,5 Gew.-% Ti, 0–2 Gew.-% Ta, 0,15–0,19 Gew.-% Zr, 0,01–0,05 Gew.-% C, 0,01 Gew.-% B, 1,1 Gew.-% Y₂O₃, Rest Ni besteht.
6. Verwendung der an Titan gemäss Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche angereicherten Oberflächenzone (6) als gegen Erosion und Verschleiss widerstandsfähigen, nicht abplatzenden, mit dem Grundwerkstoff (5) fest verbundenen, mindestens teilweise aus Titanitrid TiN bestehenden Oberflächenschicht eines thermisch und mechanisch hochbeanspruchten Bauteils einer thermischen Maschine.
7. Verwendung gemäss Anspruch 6 als innenliegende verschleissfeste Schutzschicht einer mit Kühlkanälen ausgestatteten hohlen Gasturbinenschaufel.
8. Verwendung der an Titan gemäss Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 angereicherten Oberflächenzone (6) als Grundlage zum Aufbringen einer gegen Hochtemperatur-Korrosion und -Oxydation widerstandsfähigen, aus einer Cr, Al, Si, Y, Ta und Co enthaltenden Nickellegierung bestehenden Schutzschicht (8) und als Sperrschicht gegen die Al-Diffusion aus besagter Schutzschicht (8) ins Innere des Grundwerkstoffs (5) sowie als Al-Reservoir für die besagte Schutzschicht (8) im Betrieb eines mechanisch, thermisch und chemisch hochbeanspruchten Bauteils einer thermischen Maschine.
9. Verwendung gemäss Anspruch 8 als innen und/oder aussenliegende Zwischenschicht einer mit Kühlkanälen ausgestatteten hohlen Gasturbinenschaufel, deren äussere Schutzschicht (8) aus einer Legierung mit 20,5–23 Gew.-% Cr, 9,5–11,5 Gew.-% Al, 2,5 Gew.-% Si, 0,5 Gew.-% Y, 1 Gew.-% Ta, 10–12 Gew.-% Co, Rest Ni besteht.

Verfahren zur Anreicherung von Titan in der unmittelbaren Oberflächenzone eines Bauteils aus einer mindestens 2,0 Gew.-% Titan enthaltenden Nickelbasis-Superlegierung und Verwendung der nach dem Verfahren angereicherten Oberflächenzone.

Technisches Gebiet

Gasturbinen für höchste Ansprüche. Steigerung des Wirkungsgrades bedingt höhere Gasttemperaturen und damit warmfestere Werkstoffe, geeignetere Werkstoffkombinationen und bessere Konstruktionen für die einzelnen Bauteile. Das wichtigste und kritischste Bauteil ist die Turbinenschaufel, wobei Schutzschichten gegen Erosion, Verschleiss, Korrosion und Oxydation bei hohen Temperaturen an Bedeutung gewinnen.

Die Erfindung bezieht sich auf die Weiterentwicklung mechanisch und/oder thermisch hochbeanspruchter Gasturbinenschaufeln und deren Schutzschichten, wobei die vorteilhaften Eigenschaften dispersionsgehärteter Legierungen vermehrt zum Zug kommen sollen. Damit ergibt sich auch eine Erweiterung des Problemkreises stabiler Schutzschichten langer Lebensdauer und deren Haftung auf dem Grundwerkstoff.

Insbesondere betrifft sie ein Verfahren zur Anreicherung von Titan in der unmittelbaren Oberflächenzone eines Bauteils aus einer mindestens 2,0 Gew.-% Titan enthaltenden Nickelbasis-Superlegierung auf einen durchschnittlichen Gehalt von mindestens 25 Gew.-% bis zu einer Tiefe von mindestens 2 µm bei einer gesamten Tiefe der angereicherten Oberflächenzone von mindestens 4 µm.

Ferner betrifft sie die Verwendung der von Titan gemäss dem Verfahren angereicherten Oberflächenzone an einem Bauteil einer thermischen Maschine.

Stand der Technik

Die Forderung nach höheren Wirkungsgraden der Gasturbinen führt zur Erhöhung der Gasttemperaturen und damit zur Steigerung der thermischen und mechanischen Beanspruchung der entsprechenden Bauteile, insbesondere der Schaufeln. Hinzu kommt die Forderung nach besserer Beständigkeit gegen Verschleiss, Erosion, Korrosion und Oxydation in einem weiten Temperaturbereich. Da ein und derselbe Werkstoff die widersprechenden Forderungen nicht in optimaler Weise erfüllen kann, ist man zu einer Aufgabentrennung gezwungen: Hochtemperaturfester Kernwerkstoff plus geeignete Schutzschicht. Dies gilt grundsätzlich für alle Schaufelwerkstoffe (Superlegierungen), insbesondere aber für oxyddispersionsgehärtete Legierungen. Um die Gasttemperaturen weiter steigern zu können, werden ferner im Innern gekühlte Hohl-schaufeln verwendet. Um die mechanische Belastung des Rotorkörpers und das Gewicht zu reduzieren, wird die Wandstärke der Hohl-schaufeln immer weiter herabgesetzt. Dabei steigen die Wandinnentemperaturen an, so dass man gezwungen wird, auch interne Schutzschichten gegen Erosion, Korrosion, Oxydation etc. vorzusehen. Bei der Kompliziertheit der Geometrie neuzeitlicher gekühlter Schaufeln ist die Herstellung geeigneter, im Betrieb haltbarer, nicht abplatzender Schutzschichten im Innern des Schaufelblatts ein noch kaum in befriedigender Weise gelöstes Problem.

Schutzschichten — insbesondere Al₂O₃-bildende

Oberflächenzonen —, wie sie unter anderem auch für oxyddispersionsgehärtete Werkstoffe benötigt werden, können grundsätzlich nach folgenden Verfahren hergestellt werden:

– Diffusions-Pack-Verfahren (Pt/Al): Galvanisches Aufbringen einer 5 bis 10 µm dicken Pt-Schicht als Diffusionsbarriere. Packen in Ni/Al-Pulver und Wärmebehandlung. Da das Pt zum Teil an die Oberfläche diffundiert, lässt seine Sperrwirkung im Betrieb nach. Ausserdem eignet sich dieses Verfahren nicht für komplizierte Schaufelgeometrien mit Innenkühlung.

– Chemischer Niederschlag aus der Dampfphase (CVD = chemical vapour deposition): Stoffe werden in der Dampf/Gas-Phase bei hohen Temperaturen zur Reaktion gebracht und die Reaktionsprodukte auf dem Substrat niedergeschlagen. Die Schichtdicke ist von der Geometrie ("Sichtdistanz") des Substrats abhängig, so dass in Hohlkörpern, an einspringenden Ecken und Unterschneidungen keine Gewähr für einen genügend dicken Niederschlag vorhanden ist.

– Salzbad-Elektrolyse: Benutzung von Hochtemperatur-Fluoridbädern als elektrolytisches Transportmittel für z.B. Al, Si, Ti, B, seltene Erden etc. Auch hier ist der elektrolytische Niederschlag und seine Diffusion und Verankerung mit dem Kernwerkstoff (Kathode) richtungsabhängig, so dass sich das Verfahren für kompliziert gestaltete Hohlkörper kaum verwenden lässt.

– Chemische Nickelabscheidung: Abscheidung von Nickelhypophosphid ($\text{Ni} + 4 - 7\% \text{P}$) und Ueberführung in Nickelphosphid. Verwendung von Nickel-Bor als Reduktionsmittel. Der Nachteil besteht in der Einführung von P und B, welche Elemente nur schwer wieder zu entfernen sind.

– Physikalischer Niederschlag (Vakuumaufdampfen) aus der Dampfphase (PVD = physical vapour deposition): Nach diesem Verfahren wurden unter anderem Schutzschichten mit hohem Cr- und Al-Gehalt von Legierungen des Typs Ni/Cr/Al/Si/Y/Ta/Co erzeugt. Für Hohlkörper kaum verwendbar.

– Vakuumplasmaspritzen: Deckschichten bildende Legierungen des Typs Ni/Cr/Al/Si/Y/Ta/Co können unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassnahmen nach diesem Verfahren aufgespritzt werden. Für Hohlkörper (innengekühlte Turbinenschaufeln) ist diese Methode jedoch nicht zu gebrauchen.

Die Materialabtragung durch Verschleiss und Erosion (Festkörpererosion) spielt auch bei Innenkühlung neuerdings eine zunehmende Rolle. Unter den verschleissfesten Materialien bietet sich unter anderem Titanitrid TiN an, welches eine Härte von über 1100 HV (Vickers-Einheiten) besitzt. TiN ist besonders erosionsfest und zeigt auch gegen Reib-Korrosion ein gutes Verhalten.

Grundsätzlich kann Titan durch Flamm- und Plasmaspritzen auf ein Substrat aufgebracht werden. Dabei entstehen jedoch stets mehr oder weniger poröse Schichten, welche praktisch immer einen gewissen Gehalt an TiO_2 aufweisen. Diese Oxydhäute verunmöglichen praktisch eine Weiterbehandlung auf chemischem Wege, um z.B. zu TiN zu gelangen. Daher ist der Erfolg einer derartigen Hochtemperatur-Verwendung von Ti-

tan — auch im Falle einer bloßen Zwischenschicht oder Grundlage für weitere Schichten — zumindest zweifelhaft.

In Anbetracht der stetig steigenden mechanischen, thermischen und chemischen Beanspruchungen im Bereich der dem Gasstrom ausgesetzten Bauteile einer Gasturbine besteht ein grosses Bedürfnis, geeignete Werkstoffkombinationen weiter zu entwickeln und neue Kombinationen zu suchen. Dies gilt insbesondere für das weitläufige Gebiet von Schutzschichten mit erhöhtem Widerstand gegen Erosion, Korrosion und Oxydation insbesondere im oberen Temperaturbereich.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, auf einem Bauteil aus einer titanhaltigen Nickelbasis-Superlegierung eine Schicht mit mindestens 25 Gew.-% Titan durch Anreicherung in der Oberflächenzone zu erzeugen. Die Schicht soll mit dem Grundwerkstoff ohne schroffe Uebergänge verbunden sein und im Betrieb nicht abblättern oder sich in ungünstiger Weise verändern. Die Schicht soll entweder als äussere Begrenzung mit vorteilhaften physikalischen Eigenschaften oder als Zwischenschicht (Diffusionsperre) für hochbeanspruchte Bauteile thermischer Maschinen (Gasturbinschaufeln) Verwendung finden können. Das Verfahren soll ferner unabhängig von der Geometrie des Bauteils auch für komplizierte Formen, insbesondere schwer zugängliche Hohlkörper ohne grossen Kostenaufwand anwendbar sein.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass im eingangs erwähnten Verfahren das Bauteil einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich zwischen 1100 und 1200°C während mindestens 1 h in einer Stickstoff enthaltenden Atmosphäre unter einem Druck von 0,1 bis 10^5 Pa unterworfen wird.

Die Aufgabe wird ferner dadurch gelöst, dass die an Titan angereicherte Oberflächenzone als gegen Erosion und Verschleiss widerstandsfähige, nicht abplatzende, mit dem Grundwerkstoff fest verbundene, mindestens teilweise aus Titanitrid TiN bestehende oberflächenschicht eines thermisch und mechanisch hochbeanspruchten Bauteils einer thermischen Maschine verwendet wird.

Ausserdem wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass die an Titan angereicherte Oberflächenzone als Grundlage zum Aufbringen einer gegen Hochtemperatur-Korrosion und -Oxydation widerstandsfähigen, aus einer Cr, Al, Si, Y, Ta und Co enthaltenden Nickellegierung bestehenden Schutzschicht und als Sperrschicht gegen die Al-Diffusion aus besagter Schutzschicht ins Innere des Grundwerkstoffs sowie als Al-Reservoir für die besagte Schutzschicht im Betrieb eines mechanisch, thermisch und chemisch hochbeanspruchten Bauteils einer thermischen Maschine verwendet wird.

Weg zur Ausführung der Erfindung

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Dabei zeigt:

Fig. 1 ein Diagramm des Titangehaltes in Funktion des Abstandes von der ideellen Oberfläche (hypothetisch) für verschiedene Nickelbasis-Superlegierungen mit unterschiedlichem Titangehalt,

Fig. 2 einen schematischen Querschnitt durch die

oberflächennahe Partie eines Bauteils mit in der Oberflächennzone angereichertem Titan.

Fig. 3 einen schematischen Querschnitt durch die oberflächennahe Partie eines Bauteils mit einer an Titan angereicherten Zone und einer Schutzschicht gegen Hochtemperatur-Korrosion und -Oxydation: Zustand am Anfang und in einer ersten Betriebsphase,

Fig. 4 einen schematischen Querschnitt durch die oberflächennahe Partie eines Bauteils mit einer an Titan angereicherten Zone und einer Schutzschicht gegen Hochtemperatur-Korrosion und -Oxydation: Zustand in einer späteren Betriebsphase,

Fig. 5 eine perspektivische Darstellung in mehreren Schnitten des hohlen Schaufelblattes einer innengekühlten Gasturbinenschaufel inklusive Düse für abrasives Strahlen.

In Fig. 1 ist ein Diagramm dargestellt, welches den Titangehalt in Funktion des Abstandes von der ideellen Oberfläche für verschiedene Nickelbasis-Superlegierungen als Grundwerkstoff mit unterschiedlichem Titangehalt zeigt. Die Kurven haben hypothetische Natur und zeigen lediglich die grundsätzliche, zu erwartende Titanverteilung. Die Werte können — je nach Versuchsbedingungen — davon abweichen. Auf der Abszisse ist der Abstand x in μm aufgetragen. Die Ordinate bezieht sich auf den totalen Ti-Gehalt in Gew.-%. Der grösste Teil des Titans ist in Form des Nitrids TiN vorhanden. Die Kurve 1 bezieht sich auf eine oxyddispersionsgehärtete Nickelbasis-Superlegierung mit einem Ti-Gehalt von 2,5 Gew.-% als Grundwerkstoff, nachdem diese in Luft unter stark reduziertem Druck gegläut wurde. Die Kurve 2 gilt für eine Guss-Nickelsuperlegierung mit einem Ti-Gehalt von 3,4 Gew.-%, welche unter stark reduziertem Druck in Stickstoff gegläut wurde. Die Kurve 3 bezieht sich auf eine Guss-Nickelsuperlegierung mit einem Ti-Gehalt von 3,7 Gew.-%, welche unter Atmosphärendruck in Stickstoff wärmebehandelt wurde. Die Kurve 4 gilt für eine Knet-Nickelsuperlegierung mit 2,5 Gew.-% Ti-Gehalt, die unter reduziertem Druck in Stickstoff gegläut wurde.

Fig. 2 stellt einen schematischen Querschnitt durch die oberflächennahe Partie eines Bauteils aus einer Nickelbasis-Superlegierung dar, welches eine an Titan angereicherte Oberflächennzone aufweist. 5 ist der Grundwerkstoff (Ni-Superlegierung), 6 die an Titan angereicherte Oberflächennzone, welche kontinuierlich, ohne sichtbare Grenzfläche in den Grundwerkstoff 5 übergeht. Als ideelle, nicht sichtbare Grenze 7 zwischen Grundwerkstoff 5 und an Titan angereicherter Zone 6 ist die strichpunktierte Linie eingezeichnet. Die Dicke der an Titan angereicherten Zone 6 ist mit "a" bezeichnet. "a" bewegt sich zwischen ca. 2 μm und 10 ... 20 μm . Der Ausdruck pN_2 mit auf die Oberfläche gerichteter Pfeilspitze deutet den zur Durchführung des Verfahrens notwendigen Stickstoff-Partialdruck an.

Fig. 3 zeigt einen schematischen Querschnitt durch die oberflächennahe Partie eines Bauteils aus einer Nickelbasis-Superlegierung mit einer an Titan angereicherten Zone und einer Schutzschicht gegen Hochtemperatur-Korrosion und -Oxydation im Zustand am Anfang und in einer ersten Betriebsphase. 5 ist der Grundwerkstoff (Ni-Superlegierung), 6 die an Titan angereicherte Zone (im vorliegenden Fall als Zwischenschicht), welche ohne sichtbare Grenzfläche in den Grundwerkstoff 5 übergeht. 7 ist die ideelle Grenze zwischen Grundwerkstoff 5 und an Titan angereicherter Zone 6 mit der Dicke "a". 8 stellt eine gegen Korrosion und Oxydation bei hoher Temperatur widerstandsfähige Schutzschicht dar.

Diese Schicht besteht aus einer die Elemente Cr, Al, Si, Y, Ta und Co enthaltenden Nickellegierung. 9 ist die zwecks guter Verankerung uneben ausgebildete Grenzfläche zwischen der an Titan angereicherten Zone 6 und der Schutzschicht 8. Die Unebenheit von 9 wird meist durch Sandstrahlen erzeugt. Die Dicke der Schutzschicht ist mit "d" bezeichnet und beträgt in der Regel 100 μm bis 250 μm . Die Figur zeigt den Zustand unmittelbar nach der Herstellung bzw. am Anfang des Betriebes (Erste Betriebsphase). Ein Teil des Aluminiums der Schicht 8 diffundiert in die Zone 6 ein (Konzentrationsgefälle), was durch den mit dem Symbol "Al" versehenen, abwärts gerichteten Pfeil angedeutet ist. Andererseits verhindert die Zone 6 die Wanderung des Aluminiums ins Innere des Grundwerkstoffs 5 hinein.

Fig. 4 stellt einen schematischen Querschnitt durch die oberflächennahe Partie eines Bauteils aus einer Nickelbasis-Superlegierung mit einer an Titan angereicherten Zone und einer Schutzschicht gegen Hochtemperatur-Korrosion und -Oxydation im Zustand einer späteren Betriebsphase dar. Die einzelnen Schichten sowie die Bezugszeichen entsprechen denjenigen der Fig. 3. Zuzufolge der Verarmung (Verbrauch) an Aluminium der Schutzschicht 8 wandert das letztere nunmehr von der Zone 6 in diese zurück. Dies ist durch das Symbol "Al" und einen aufwärts gerichteten gestrichelten Pfeil angedeutet.

In Fig. 5 ist eine mit Schnitten versehene perspektivische Darstellung des hohlen Schaufelblattes einer innengekühlten Gasturbinenschaufel wiedergegeben. Ausserdem ist ein Ausschnitt (Längsschnitt) der Düse einer Vorrichtung für abrasives Strahlen in gleicher Weise dargestellt. 10 stellt ein hohles, innengekühltes Schaufelblatt (Ausschnitt) einer Leit- oder Laufschaufel einer thermisch und mechanisch hochbeanspruchten Gasturbine dar. 11 sind an der ganzen inneren Mantelfläche am Umfang verlaufende Rillen (nur teilweise gezeichnet), 12 sind entsprechende, dazwischenliegende Wulste (ebenfalls nur teilweise gezeichnet). 11 und 12 dienen zur Vergrösserung der Oberfläche, zur Verbesserung der Prallkühlung und zur konstruktiven Verbesserung (Verteilung, Materialersparnis) der Schaufel. 13 ist eine Düse und 14 ein Umlenkblech einer weiter nicht gezeichneten Vorrichtung für abrasives Strahlen der Innenfläche des Schaufelblattes 10. Der Strahl ist durch scharfkantige, abrasive Partikel 15 (nur im zentralen Teil des Strahls gezeichnet), seine Richtung durch strichpunktierte Linien und Pfeile angedeutet.

Ausführungsbeispiel 1

Siehe Fig. 1, 2, 5

Eine thermisch hochbeanspruchte Leitschaufel einer Gasturbine wurde in der nachfolgenden Weise behandelt. Das Schaufelblatt 10 war hohl, wies im Innern Rillen 11 und Wulste 12 (Rippen) auf und bestand aus einer oxyddispersionsgehärteten Nickelbasis-Superlegierung mit der Handelsbezeichnung MA 6000 von INCO im zonengeglühten rekristallisierten grobkörnigen Zustand (längsgerichtete Stengelkristalle). Der Grundwerkstoff 5 hatte folgende Zusammensetzung:

Cr	= 15 Gew.-%
W	= 4,0 Gew.-%
Mo	= 2,0 Gew.-%
Al	= 4,5 Gew.-%
Ti	= 2,5 Gew.-%

Ta	= 2,0 Gew.-%
C	= 0,05 Gew.-%
B	= 0,01 Gew.-%
Zr	= 0,15 Gew.-%
Y ₂ O ₃	= 1,1 Gew.-%
Ni	= Rest

Das Schaufelblatt 10 mit Tragflügelprofil hatte folgende Außenabmessungen:

Totale Länge	= 190 mm
Größte Breite	= 82 mm
Größte Dicke	= 24 mm
Profilhöhe	= 30 mm
Mittlere Wandstärke	= 3 mm

Das aus vollem prismatischem Halbzeug herausgearbeitete Schaufelprofil wurde zwecks Erhöhung der Oberfläche und Verbesserung der Kühlung auf seiner Innenseite nach dem Verfahren des Elektroerodierens derart bearbeitet, dass eine ganze Anzahl von am Umfang rundherum verlaufenden Rillen 11 und Wulste 12 gebildet wurde.

Durch dieses Verfahren wird die ca. 10 µm messende unmittelbare Oberflächenzone stark gestört (Kristallgitter) und muss abgetragen werden. Dies erfolgte durch abrasives Sandstrahlen des Schaufelinnern mit scharfkantigen Partikeln 15 mittels der Düse 13 und dem Umlenkblech 14. Das Aeussere des Schaufelblattes 10 wurde durch herkömmliches Schleifen bearbeitet. Es wurde darauf geachtet, dass die Oberflächenrauigkeit sowohl innen wie aussen niedrig (ca. 2 bis 4 µm) ausfiel. Die Schaufel wurde nun in eine abgeschlossene Kammer mit Luft von reduziertem Druck (schlechtes "Vakuum") gebracht und erwärmt. Die Wärmebehandlung erfolgte unter einem Druck von 0,5 Pa bei einer Temperatur von 1200°C während der Dauer von 1 h. Nach der Abkühlung im Ofen wurde die Schaufel untersucht. Auf ihrer Oberfläche hatte sich eine dünne, sehr harte, goldglänzende Schicht von TiN gebildet. Die Untersuchung mit der Mikrosonde ergab eine beträchtliche Anreicherung des Titans in der Oberflächenzone. Die Konzentration hatte ungefähr den Verlauf von Kurve 1 in Fig. 1 (hypothetisch). Die Dicke der stark angereicherten Oberflächenzone betrug sowohl an der äusseren wie an der inneren Oberfläche der Schaufel durchschnittlich 2 µm und war sehr gleichmässig. Die gesamte angereicherte Zone hatte eine Tiefe von ca. 4 µm. Die Oberflächenzone wies eine Höhe von über 1000 HV (Vickers) auf und bestand überwiegend aus TiN.

Die harte Oberflächenzone 6 ging ohne sichtbare Grenze in den Grundwerkstoff 5 über, haftete vorzüglich auf letzterem, war thermoschockunempfindlich und platzte nicht ab. Sie konnte direkt als Anti-Erosionsschicht Verwendung finden. Dies ist besonders im Hinblick auf die Schaufelinnenkühlung von grosser Bedeutung, da mit Verschleiss verursachenden Partikeln in Anbetracht der nicht genügend gereinigten Kuhlflut in manchen Gegenden gerechnet werden muss.

Ausführungsbeispiel 2

Siehe Fig. 1, 2, 5

Aus einer Guss-Nickelbasis-Superlegierung mit dem Handelsnamen IN 738 von INCO wurde eine hochbeanspruchte, innengekühlte Laufschaufel für eine Gasturbine hergestellt. Der Grundwerkstoff 5 hatte die nachfol-

gende Zusammensetzung:

Cr	= 16,0 Gew.-%
Co	= 8,5 Gew.-%
5 Mo	= 1,75 Gew.-%
W	= 2,6 Gew.-%
Ta	= 1,75 Gew.-%
Nb	= 0,9 Gew.-%
Al	= 3,4 Gew.-%
10 Ti	= 3,4 Gew.-%
Zr	= 0,1 Gew.-%
B	= 0,01 Gew.-%
C	= 0,11 Gew.-%
Ni	= Rest

15

Das Schaufelblatt 10 wies ein Tragflügelprofil mit folgenden Aussenabmessungen auf:

Totale Länge	= 200 mm
20 Größte Breite	= 90 mm
Größte Dicke	= 23 mm
Profilhöhe	= 28 mm
Mittlere Wandstärke	= 3,5 mm

Die Turbinenschaufel wurde aus einem Stück nach dem Präzisions-Giessverfahren mit sämtlichen im Inneren des Schaufelblattes 10 angeordneten Rillen 11 und Wulsten 12 hergestellt. Um eine für die Weiterbehandlung geeignete saubere Oberflächenzone zu haben, wurde die Schaufel gereinigt und dann chemisch geätzt.

Dann wurde die Schaufel während 2 h einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 1100°C unter einem Druck von 10 Pa ausgesetzt. Dabei wanderte das Titan aus dem Innern des Grundwerkstoffs 5 nach aussen und reicherte sich in der Oberflächenzone 6 an. Nach dem Abkühlen des Werkstücks konnte auf dessen Oberfläche eine intensive goldgelbe Farbe festgestellt werden. Die Untersuchung ergab einen Ti-Verlauf ungefähr gemäss Kurve 2 in Fig. 1 (hypothetisch). Die Dicke der an Ti angereicherten Zone 6 betrug ca. 4 µm (hohe Konzentration) bzw. 8 µm (niedrige Konzentration). Der überwiegende Teil des Titans lag an Stickstoff gebunden als TiN vor. Für die Verwendung der an Titan angereicherten Zone 6 als Oberflächenschicht mit hohem Widerstand gegen Erosion und Abnutzung gilt das unter Beispiel 1 Gesagte.

Ausführungsbeispiel 3

Siehe Fig. 1, 2, 3, 4, 5

Es wurde eine thermisch hochbeanspruchte Laufschaufel für eine Gasturbine hergestellt, welche ein innengekühltes hohles Schaufelblatt 10 aufwies. Dazu wurde eine Guss-Nickelbasis-Superlegierung mit der Handelsbezeichnung IN 939 von INCO mit folgender Zusammensetzung verwendet:

Cr	= 22,4 Gew.-%
60 Co	= 19,0 Gew.-%
Ta	= 1,4 Gew.-%
Nb	= 1,0 Gew.-%
Al	= 1,9 Gew.-%
Ti	= 3,7 Gew.-%
65 Zr	= 0,1 Gew.-%
C	= 0,15 Gew.-%
Ni	= Rest

Das Schaufelblatt 10 mit Tragflügelprofil hatte folgende Außenabmessungen:

Totale Länge	= 170 mm
Größte Breite	= 70 mm
Größte Dicke	= 20 mm
Profilhöhe	= 26 mm
Mittlere Wandstärke	= 3 mm

Die Turbinenschaufel wurde als Präzisions-Gussstück mit Rillen 11 und Wulsten 12 im Innern des Schaufelblattes hergestellt. Die roh gegossene Schaufel wurde aussen und innen durch Sandstrahlen mit scharfkantigen Partikeln 15 bearbeitet, um für die Erzeugung der nachfolgenden Schichten günstige Voraussetzungen zu schaffen. Dabei wurde darauf geachtet, dass das Innere, welches lediglich eine antierosive Oberflächenzone aufweisen sollte, möglichst glatt ausfiel. Demgegenüber war auf der aussenliegenden Mantelfläche des Schaufelblattes 10 eine gewisse minimale Rauigkeit (ca. 5–10 µm) wünschenswert, um bessere Haftverhältnisse für die zusätzlich aufzubringende Schutzschicht mit hohem Korrosions- und Oxydations-Widerstand zu gewährleisten. Die ganze Schaufel wurde gereinigt und chemisch geätzt.

Die Schaufel wurde nun während 3 h bei 1150°C in einer Stickstoffatmosphäre unter einem Druck von 10⁵ Pa (ungefähr 1 bar) gegläht. Dabei wurde sowohl auf der Mantelfläche wie im Innern eine vergleichsweise dickere, an Titan angereicherte Zone 6 von total ca. 15 µm Tiefe (hohe Anreicherung bis ca. 10 µm Tiefe) ungefähr gemäss Konzentrationsverlauf nach Kurve 3 (Fig. 1) gebildet.

Die gegen 1100 HV (Vickers) aufweisende harte Oberflächenzone 6 der Innenseite (Kühlkanal) des Schaufelblattes 10 wurde direkt als Schicht gegen Festkörpererosion verwendet. Die entsprechende aussenliegende Zone 6 dagegen diente als Grundlage (Zwischenschicht) für das Aufbringen einer Schutzschicht 8 gegen Korrosion und Oxydation bei hohen Temperaturen. Für diese Schutzschicht 8 wurde eine Nickellegierung des Typs Ni/Cr/Al/Si/Y/Ta/Co mit folgender Zusammensetzung verwendet:

Cr	= 23 Gew.-%
Al	= 9,5 Gew.-%
Si	= 2,5 Gew.-%
Y	= 0,5 Gew.-%
Ta	= 1,0 Gew.-%
Co	= 10,0 Gew.-%
Ni	= Rest

Die Schutzschicht 8 wurde durch Vakuum-Plasma-spritzen in einer Dicke von ca. 100 µm auf die äussere Mantelfläche des Schaufelblattes 10 aufgebracht. Die Zone 6 wirkt im vorliegenden Fall dank ihres hohen Titangehaltes als Diffusionsbarriere gegen ein Abwandern des Aluminiums aus der Schutzschicht 8 nach dem Innern in den Grundwerkstoff 5 hinein. Gleichzeitig dient sie im Verlauf des Betriebes als Reservoir für das Aluminium. Letzteres diffundiert z.T. in der ersten Betriebsphase langsam in die Zone 6 ein, wo es unter anderem mit dem Titan die intermetallischen Verbindungen TiAl und Ti₃Al bildet. Dieser Vorgang kann auch teilweise vor der Inbetriebsetzung durch eine zusätzliche Wärmebehandlung der Schaufel zumindest eingeleitet werden.

In einer späteren Betriebsphase — wenn die Schutz-

schicht 8 an Aluminium verarmt ist — zerfallen die intermetallischen Verbindungen wieder und das Aluminium wandert von der Zone 6 in die Schicht 8 zurück. Um die zusätzliche Funktion des Reservoirs ausüben zu können, sollte daher die Zone 6 eine gewisse minimale Dicke haben, einen möglichst hohen Ti-Gehalt aufweisen, wovon ein möglichst grosser Anteil in metallischer Form vorliegen sollte. Die Prozesse sind daher in dieser Richtung zu optimieren.

Ausführungsbeispiel 4

Siehe Fig. 1, 3, 4

Aus einer Knet-Nickelbasis-Superlegierung mit dem Handelsnamen Nimonic 80A wurde eine Laufschaufel für eine Gasturbine hergestellt. Der Grundwerkstoff 5 hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

Cr	= 19,5 Gew.-%
Al	= 1,4 Gew.-%
Ti	= 2,4 Gew.-%
Zr	= 0,06 Gew.-%
Mn	= 0,30 Gew.-%
Si	= 0,30 Gew.-%
B	= 0,003 Gew.-%
C	= 0,06 Gew.-%
Ni	= Rest

Das ohne Kühlkanäle ausgeführte Vollschaufelblatt wies folgende Abmessungen auf:

Totale Länge	= 175 mm
Größte Breite	= 92 mm
Größte Dicke	= 23 mm
Profilhöhe	= 29 mm

Die Turbinenschaufel wurde vorgeschmiedet und durch mechanische Bearbeitung in die endgültige Form gebracht. Hierauf wurde ihre Oberfläche durch abrasives Sandstrahlen aufgeraut (Oberflächenrauigkeit ca. 10 µm), um die Haftung für die später aufzubringende Schutzschicht zu verbessern. Es folgte ein chemisches Blankätzen der Oberfläche.

Nun wurde die Schaufel während 6 h einer Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 1100 °C und einem Druck von 1000 Pa ausgesetzt. Die an Titan angereicherte Zone 6 erreichte dabei eine Tiefe von ca. 10 µm (Dicke des Teils mit hoher Anreicherung ca. 6 µm) und eine Härte von ca. 1050 HV (Vickers). Der Verlauf der Zusammensetzung entsprach ungefähr der Kurve 4 (Fig. 1).

Die Zone 6 wurde als Grundlage für das Aufbringen einer Schutzschicht 8 gegen Korrosion und Oxydation benutzt. Die Schutzschicht 8 des Typs Ni/Cr/Al/Si/Y/Ta/Co hatte folgende Zusammensetzung:

Cr	= 20,5 Gew.-%
Al	= 11,5 Gew.-%
Si	= 2,5 Gew.-%
Y	= 0,5 Gew.-%
Ta	= 1,0 Gew.-%
Co	= 12,0 Gew.-%
Ni	= Rest

Das Aufbringen der Schutzschicht 8 in einer Dicke von 200 µm auf die Mantelfläche des Schaufelblattes erfolgte nach dem Vakuum-Plasma-spritzverfahren. Im

übrigen gilt das unter Beispiel 3 über diese Schutzschicht Gesagte.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. Nach dem vorliegenden Verfahren kann die unmittelbare Oberflächenzone 6 irgend eines Bauteils aus einer mindestens 2,0 Gew.-% Titan enthaltenden Nickelbasis-Superlegierung auf einen durchschnittlichen Gehalt von mindestens 25 Gew.-% Titan bis zu einer Tiefe von mindestens 2 µm bei einer gesamten Tiefe der angereicherten Oberflächenzone 6 von mindestens 4 µm angereichert werden. Die dazu vorgeschlagene Wärmebehandlung erfolgt im Temperaturbereich zwischen 1100 und 1200°C während mindestens 1 h in einer Stickstoff enthaltenden Atmosphäre unter einem Druck von 0 bis 10⁵ Pa. Eine obere Grenze der Einwirkungsdauer ist nicht durch technische sondern lediglich durch wirtschaftliche Gesichtspunkte bedingt, weshalb sie sich im Anspruch erübrigt. Die Atmosphäre besteht aus technisch reinem Stickstoff oder aus Luft, wobei auf den Partialdruck des Stickstoffs geachtet werden muss. Die Oberflächenzone 6 wird vorteilhafterweise zuvor durch mechanische Bearbeitung oder chemische Behandlung von Oxydschichten und/oder gestörten Gefügezonen befreit.

Vorzugsweise besteht der Grundwerkstoff 5 des Bauteils aus einer oxyddispersionsgehärteten Nickelbasis-Superlegierung mit 15–20 Gew.-% Cr, 4,5–6 Gew.-% Al, 2 Gew.-% Mo, 3,5–4 Gew.-% W, 2,5 Gew.-% Ti, 0–2 Gew.-% Ta, 0,15–0,19 Gew.-% Zr, 0,01–0,05 Gew.-% C, 0,01 Gew.-% B, 1,1 Gew.-% Y₂O₃, Rest Ni.

Die gemäss Verfahren angereicherte Oberflächenzone 6 findet Verwendung als erosions- und verschleissfeste, mit dem Grundwerkstoff 5 fest verbundene, nicht abplatzende, mindestens teilweise aus TiN bestehende Oberflächenschicht, insbesondere als innenliegende Schicht bei hohlen Schaufeln, oder als Grundlage zum Aufbringen einer Hochtemperatur-Antikorrosions/Antioxydations-Schicht 8, wobei sie als Diffusionssperre und als Reservoir für Aluminium wirkt. Die Schutzschicht 8 gegen Korrosion und Oxydation besteht vorzugsweise aus einer Legierung mit 20,5–23 Gew.-% Cr, 9,5–11,5 Gew.-% Al, 2,5 Gew.-% Si, 0,5 Gew.-% Y, 1 Gew.-% Ta, 10–12 Gew.-% Co, Rest Ni.

45

50

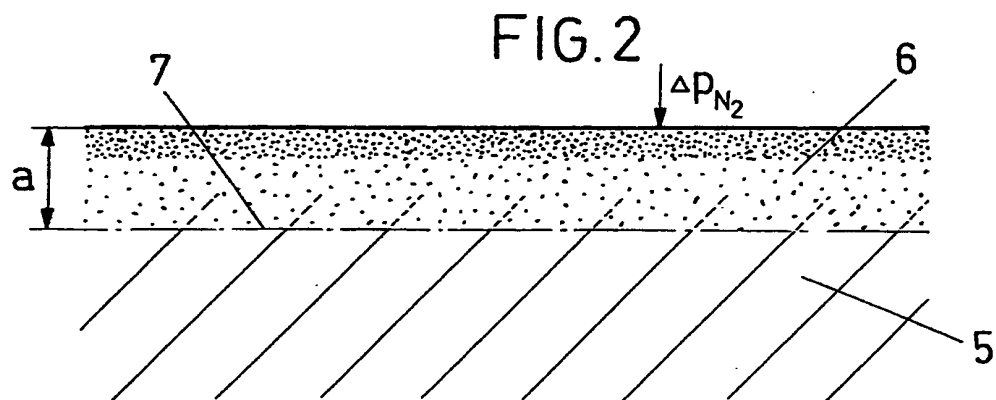
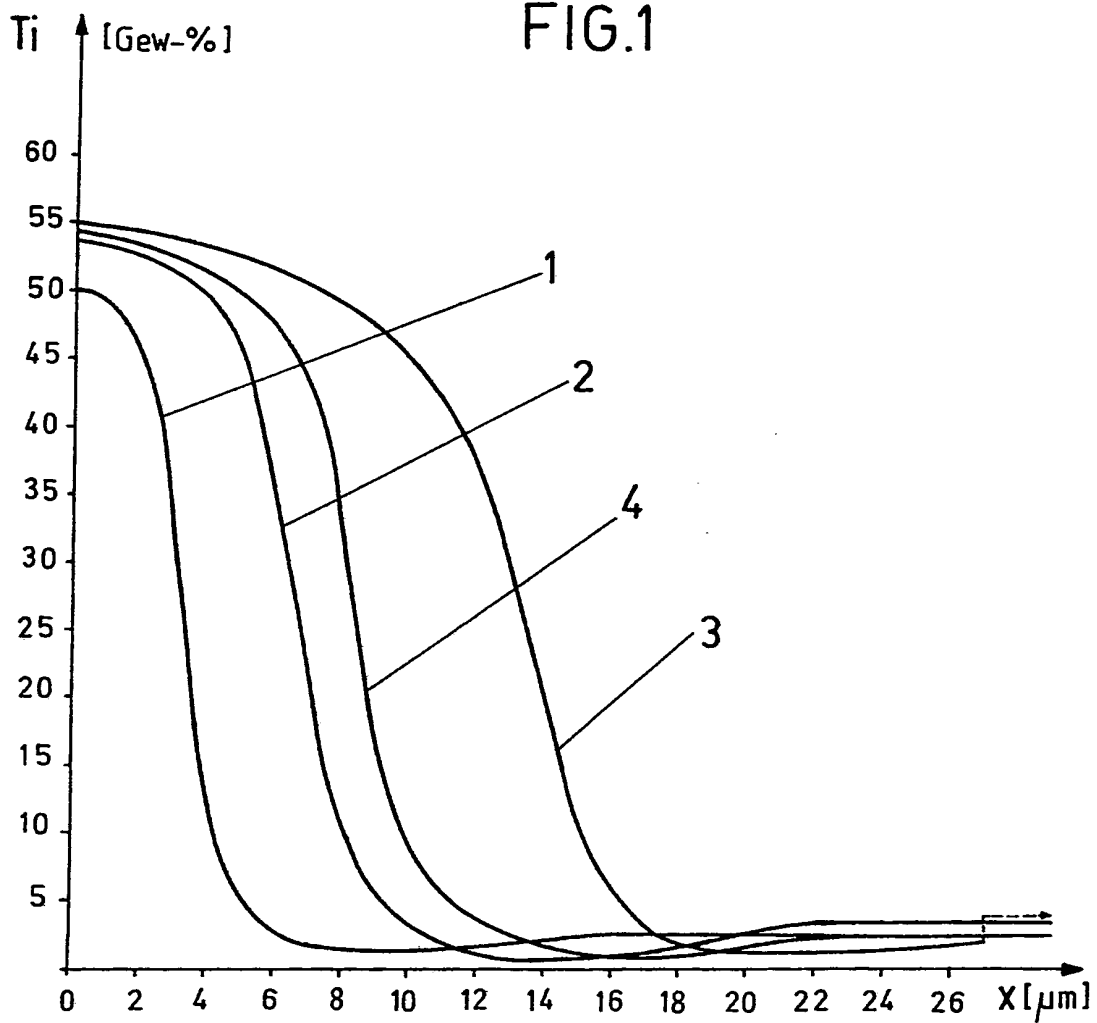
55

60

65

3816310

1/3



2/3
FIG.3

3816310

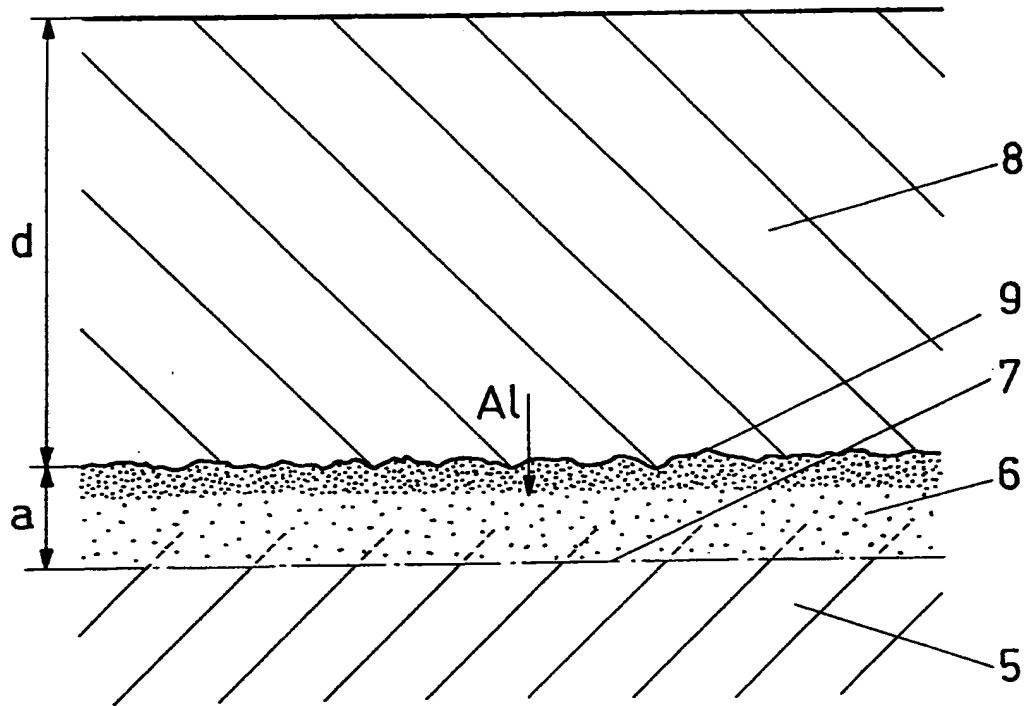


FIG.4

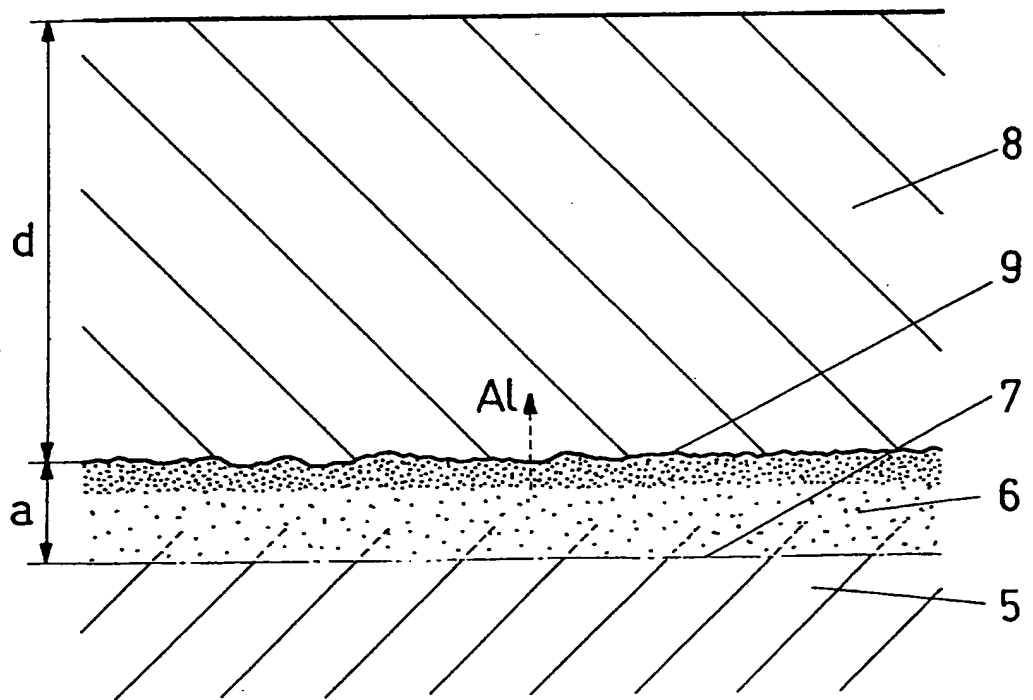


FIG. 5

